

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP03/13621



EP03/13621

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D - 9 FEB 2004
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 57 397.2

Anmelddatag: 6. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Reduktion des MEHQ Gehalts in
Acrylsäure

IPC: C 07 C 57/07

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letzberg

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion der Konzentration von MEHQ in Acrylsäure, die zu 75% bis 105% neutralisiert ist, durch kontinuierliche Adsorption an Aktivkohle.
- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Acrylsäure zu 90% bis 103% neutralisiert ist.
- 10 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Acrylsäure zu 95% bis 101% neutralisiert ist.
- 15 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Acrylsäure zu 98% bis 100% neutralisiert ist.
- 5 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die kontinuierliche Adsorption an einem Festbett durchgeführt wird.
- 15 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die kontinuierliche Adsorption in einer oder mehreren Säulen durchgeführt wird, die mit Aktivkohle gefüllt sind.
- 20 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verfahren bei Temperaturen zwischen 0°C und 30°C, insbesondere zwischen 3°C und 20°C, durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei 90 Gew% der Aktivkohle eine Teilchengrößen zwischen 350µm und 1800µm aufweist.
- 25 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Aktivkohle Säure behandelt ist.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Aktivkohle eine spezifische Oberfläche von 900 bis 1100 m²/g aufweist.
- 30 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Aktivkohle eine Dichte zwischen 400g/l und 500 g/l aufweist.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Konzentration von MEHQ in Acrylsäure um mindestens 50%, bevorzugt mindestens 75%, insbesondere mindestens 90% reduziert wird.
- 35 13. Verfahren zur Herstellung von Superabsorber, umfassend den Schritt, dass eine neutralisierte Acrylsäure, deren MEHQ Gehalt gemäß einem vorhergehenden Ansprache redu-

ziert worden ist, gegebenenfalls mit weniger neutralisierter, insbesondere nicht neutralisierter, Acrylsäure zusammengegeben wird, anschließend polymerisiert wird und gegebenenfalls oberflächennachvernetzt wird.

- 5 14. Verwendung von Superabsorber, der gemäß Anspruch 13 hergestellt wurde in Hygieneartikel.

Verfahren zur Reduktion des MEHQ Gehalts in Acrylsäure

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft die Reduktion des Gehaltes von MEHQ (Methoxyhydrochinon) von Acrylsäure oder deren Salze mittels kontinuierlicher Adsorption an Aktivkohle. Insbesondere wird MEHQ aus teil- oder vollneutralisierter Acrylsäure entfernt.
- 10 MEHQ wird als Stabilisator von Acrylsäure und deren Salze verwendet. Im Allgemeinen wird der Stabilisator zwischen 10 und 1000 ppm beigesetzt, üblich sind Konzentrationen zwischen 50 ppm und 200 ppm. Die Stabilisierung ist insbesondere dann notwendig, wenn die Acrylsäure zwischen Herstellung und Verarbeitung transportiert und/oder gelagert werden muss.
- 15 Wird die Acrylsäure und/oder deren Salze zu Superabsorbern verarbeitet, wird von den Abnehmerbranchen gewünscht, dass der Superabsorber nicht gelblich gefärbt ist. Der Hauptabnehmer ist die Hygieneindustrie (Babywindeln, Erwachsenen-Inkontinenzartikel, Damenbinden etc) und der Endverbraucher wünscht im wesentlichen weißes, „sauberes“ Produkt. Entsteht bei der Polymerisation von Acrylsäure und deren Salzen Superabsorber mit Gelbfärbung, so entspricht das nicht den Erwartungen des Endverbrauchers.
- 20 Es wurde gefunden, dass MEHQ ein Verursacher der Gelbfärbung der Superabsorber ist. Dies gilt insbesondere in Verbindung mit bestimmten Polymerisationsinitiatoren, die oxidierend wirken.
- 25 JP 62106052 beschreibt die Entfernung von Hydrochinonen und anderen Verunreinigungen aus dem Reaktionsprodukt von (Meth)acrylsäure mit Alkohol unter Verwendung von wässriger Alkali-Lösung.
- 30 JP 08310979 beschreibt die Entfernung von Polymerisationsinhibitoren aus Vinylmonomersystemen durch Adsorption unter anderem an Alumina, Silica Gel, Molekülsieben, Aktivkohle, Ionenaustauscher Harzen, chelatisierenden Harzen, Zeoliten und saurem Lehm.
- Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Konzentration von MEHQ in einem kontinuierlichen Verfahren besonders gut mit Aktivkohle reduziert werden kann. Dabei sollte die Acrylsäure zu 75% bis 105% neutralisiert sein. Neutralisationsmittel könne alle üblichen Basen sein, insbesondere Alkali- oder Erdalkalihydroxide, wie NaOH oder KOH; Karbonate oder Hydrogenkarbonate von Alkali- Erdalkalisalzen; sowie Ammoniak und Ammoniumsalze. Bevorzugt ist Acrylsäure, die zu 90% bis 103% neutralisiert ist, besonders bevorzugt ist Acrylsäure die zu 95% bis 101% neutralisiert ist, insbesondere Acrylsäure die zu 98% bis 100% neutralisiert ist.

Die kontinuierliche Adsorption wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt an einem Festbett durchgeführt.

- 5 Bevorzugt ist ein erfindungsgemäbes Verfahren, bei dem die kontinuierliche Adsorption in einer oder mehreren Säulen, insbesondere in einer oder zwei Säulen, durchgeführt wird, die mit Aktivkohle gefüllt sind.

Folgendes Modell für das Adsorptionsverhalten wäre denkbar. Während der Adsorption in einer 10 Säule, wird der erste Bereich der Säule mit dem MEHQ gesättigt, während der untere Bereich noch von MEHQ frei ist. Zwischen diesen Teilen liegt ein Stoffübertragungsbereich (Mass Transfer Zone), indem die MEHQ-Adsorption im wesentlichen stattfindet. Sobald der erste Bereich der Säule gesättigt wird, bewegt der Stoffübertragungsbereich abwärts durch das Aktivkohlebett und kann als Adsorptionswelle betrachtet werden. Überraschenderweise findet auch nach längerer 15 Zeit im scheinbar gesättigten Bereich noch zusätzliche Adsorption statt (vgl. Tabelle 3).

Im Allgemeinen ist der Acrylsäuredurchsatz der abzureichernden Lösung vorbestimmt, z.B. durch die Anlagenkapazität für Superabsorber. Die maximale Kohlebeladung mit MEHQ wird erzielt, indem man die Kontaktzeit zwischen der Acrylsäure mit MEHQ einerseits und der Aktivkohle andererseits optimiert. Dies wird durch die Verwendung breiter Säulen erreicht, in denen 20 die Lösungsgeschwindigkeit (Volumetrische Geschwindigkeit pro Säulenquerschnitt) langsam ist. Damit bewegt sich der Stoffübertragungsbereich langsam durch die Säule. Außerdem können zwei oder mehr Säulen in Serie verwendet werden, um die wirksame Tiefe des Kohlebetts zu erweitern. Werden mehrere Säulen verwendet, erlaubt dies auch einen Austausch einer gesättigten Säule, ohne zu Ausfallzeiten bei der Abreicherung von MEHQ zu führen. 25

Die Temperatur des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt bevorzugt zwischen 0°C und 30°C, insbesondere zwischen 3°C und 20°C.

30 Bevorzugt liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren die Aktivkohle in einer Teilchengrößenverteilung vor, bei der mittlere Teilchendurchmesser größer 300µm, bevorzugt größer 400µm, insbesondere größer 500µm vorliegt. Diese Teilchengrößen eignen sich für ein kontinuierliches Verfahren besonders, da die Aktivkohle leicht von der MEHQ-abgereicherten Acrylsäure getrennt gehalten werden kann. Die Aktivkohle liegt typischerweise in granulierter Form vor. Besonders bevorzugt weisen 80 Gew.%, besonders bevorzugt 90 Gew.%, insbesondere 95 Gew% 35 der Aktivkohle eine Teilchengrößen zwischen 350µm und 1800µm, insbesondere zwischen 420µm und 1700µm, auf.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Aktivkohle bevorzugt Säure behandelt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt gemäß Aktivkohle verwendet, die eine hohe spezifische Oberfläche aufweist ($> 600 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt $> 800 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere wird Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von 900 bis 1100 m^2/g eingesetzt.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird im Allgemeinen Aktivkohle mit einer Dichte zwischen 400g/l und 500 g/l eingesetzt.

Bevorzugte Arten von Aktivkohle sind CPG, granulierte Aktivkohle von Calgon Carbon, Epibon 10 MC-h 12X40 und Alcarbon WG 8X30 jeweils von Elf Atochem, und ROW 0,8 Supra, granulierte Aktivkohle von Norrit.

15

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt die Konzentration von MEHQ in Acrylsäure um mindestens 50% oder auch mindestens 55%, mindestens 60%, mindestens 65%, mindestens 70%, bevorzugt mindestens 75% oder auch mindestens 80%, mindestens 85%, besonders bevorzugt mindestens 90% oder auch mindestens 92%, mindestens 94%, insbesondere mindestens 95% oder mindestens 96%, mindestens 97%, mindestens 98%, mindestens 99%, oder gar mindestens 99.5% oder mindestens 99.6%, mindestens 99.7%, mindestens 99.8%, mindestens 99.9% reduziert. Bevorzugte Aktivkohle kann dabei pro 100g Aktivkohle maximal im Gleichgewicht mindestens 10 g, mehr bevorzugt mindestens 11 g, besonders bevorzugt mindestens 12 g, insbesondere mindestens 13 g MEHQ aufnehmen.

20

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorber, umfassend den Schritt, dass eine neutralisierte Acrylsäure, deren MEHQ Gehalt gemäß den vorher genannten erfindungsgemäßen Verfahren reduziert worden ist, gegebenenfalls mit weniger neutralisierter, insbesondere nicht neutralisierter, Acrylsäure zusammengegeben wird, anschließend polymerisiert wird und gegebenenfalls oberflächennachvernetzt wird. Die so hergestellten Superabsorber können erfindungsgemäß in Hygieneartikeln verwendet werden.

25

Unter Superabsorber werden nicht wasserlösliche Hydrogel bildende Polymere auf Acrylatbasis verstanden, die eine Zentrifugenretention (CRC, gemessen gemäß den Industriestandards der EDANA) von mindesten 15 g/g aufweisen.

30

Die erfindungsgemäße Reduktion der MEHQ Konzentration in der zu polymerisierenden Lösung erlaubt die Konzentration an Polymerisationsinitiatoren zu reduzieren. Dies führt zu geringerer Gelbfärbung des Superabsorbers. Bei MEHQ Konzentrationen von 100 ppm oder weniger, kann auf den Polymerisierungsinitiator, z.B. Natriumpersulfat, verzichtet werden. In diesem Fall reduziert sich die Färbung noch stärker. Des weiteren geht der Anteil der Extrahierbaren (16h) im Superabsorber zurück

Experimenteller Teil

Adsorptionsisothermen

- 5 Aus den Adsorptionsisothermen kann relativ einfach nach der Freundlich Gleichung die Gleichgewichtskonzentration C von MEHQ und der Wert der Beladung von MEHQ (X) pro Aktivkohlemasse (M) bestimmt durch doppelt logarithmischen Auftrag werden.

Es gilt:

10

$$X/M = kC^{1/n}$$

und damit

$$\log X/M = \log k + 1/n \log C$$

wobei k, n Konstanten sind.

- 15 Die Menge an verbleibenden MEHQ in der Lösung wurde über HPLC bestimmt.

Experimente an der Säule – kontinuierliche Fahrweise

- Es wurden „Durchbruch“-Kurven unter dynamischen Bedingungen ermittelt. Dabei wurden Säulen mit einem inneren Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 50 cm mit 81,7 g Adsorptionsmaterial (Aktivkohle u.a.) gefüllt. Die durchschnittlich Flussgeschwindigkeit war 588 ml/h. Der MEHQ Gehalt der durchgestromten Lösung wurde bestimmt. Bei einem Wert größer 5 ppm wurde der „Durchbruch“ definiert.

Ergebnisse

- 25 Adsorptionsisothermen (Tabelle 1)

Folgende Adsorptionsmittel wurden unter Verwendung von 100% neutralisierter Acrylsäure bei 15°C getestet.

CPG granulierte Aktivkohle von Calgon Carbon

Epibon MC-h 12X40 und Alcarbon WG 8X30 von Elf Atochem

- 30 ROW 0,8 Supra granulierte Aktivkohle von Norit

F200 – Aluminium Oxide von Alcoa (ein effizienter Adsorber von Inhibitoren)

Tabelle 1

Adsorber Typ	Max. Beladung	Beladung bei 38 ppm MEHQ
	(g MEHQ / 100g Adsorber)	
CPG Carbon	13,35	7
ROW 0,8 Supra	12,33	5
F200	0	-
Epibon	10,95	7
Alcarbon	11,07	7

Experimente an der Säule – kontinuierliche Fahrweise (Tabellen 2 und 3)

- 5 Kontinuierliche Versuche wurden mit CPG Carbon in der Säule unternommen. Zu verschiedenen Zeiten wurde der Restgehalt an MEHQ bestimmt.

Tabelle 2 zeigt die Testergebnisse mit CPG (Calgon) und mit CECA BGX von Elf Atochem.

- 10 Die maximalen Beladungen sind sehr ähnlich (10.8g MEHQ und 10.6g MEHQ/100g Aktivkohle), aber die Dichte von CECA BGX ist nur halb so groß wie die von CPG Carbon, das dadurch kosteneffizienter eingesetzt werden kann. Unter dynamischen Bedingungen (bis zum ‚Durchbruch‘ von 5 ppm) nimmt die Beladung ab (10,8g versus 7g/100g Aktivkohle), aber der Druckabfall durch die Säule bleibt konstant. Es geschieht also keine Polymerisation im wesentlichen Ausmaß. Es wurden außerdem noch Temperaturabhängigkeiten und die Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (eingestellt mit NaOH) bestimmt. Das zu 100% neutralisierte und nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltene Produkt ist, falls es wenig (<5ppm) oder nahezu kein MEHQ enthält unter Luft unbegrenzt und unter Stickstoff über lange Zeitperioden lagerbar.
- 15
- 20 Werden die erhaltenen Acrylsäure Lösungen zur Herstellung von Superabsorber verwendet, wird eine deutlich reduzierte Verfärbung im Vergleich zur nicht an MEHQ abgereicherten Acrylsäure Lösung festgestellt.

Temperatur-, Neutralisationsgrad- und Zeitabhängigkeit der Isothermen

6

Es wurden Experimente bei verschiedenen Temperaturen, Rührzeiten und mit verschiedenem Neutralisationsgrad (100%, 75%, 0%) durchgeführt. Die Experimente wurden mit den Aktivkohlen CPG und CECA BGX durchgeführt.

5 Tabelle 2

Lösung Neutralisationsgrad	Temperatur / Zeit	Beladung bei 38 ppm MEHQ (g MEHQ / 100g Adsorber)	
		CPG	CECA BGX
100%	15°C / 24h	7	-
75%	15°C / 24h	1,7	1,5
75%	25°C / 48h	3,6	1,8
75%	40°C / 24h	2,3	1,8
0%	15°C / 24h	0,35	0,2
0%	25°C / 48h	2,3	0,4
0%	40°C / 24h	1	0,4

Bei 110% Neutralisation wurde ebenfalls eine nur mäßige Adsorption festgestellt.

10 In Tabelle 3 wird die Abhängigkeit der Adsorption gegen die Rührzeit für eine Aktivkohlensorte (Epibon) bestimmt.

Tabelle 3

Lösung Neutralisierungsgrad	Rührzeit	Maximale Beladung	Bei 38 ppm MEHQ
		(g MEHQ / 100g Adsorbent)	
100%	24 h	8,3	2,5
100%	72 h	13,7	3,4
100%	144 h	15	4,5

15 Bevorzugt werden also erfindungsgemäße Verfahren, die zu einer langen Kontaktzeit zwischen neutralisierter Acrylsäure und Aktivkohle führen. Die Temperatur kann gering gehalten werden (0°C bis 10°C, z.B. 5°C), um jegliche Polymerisation zu minimieren.

Superabsorber Beispiele

Standard Superabsorber (s. z.B. in EP 372 706 S.6 und 7, WO 99/42494 S. 4 bis 8, oder WO 01/38402) kann auch nach folgender Rezeptur hergestellt werden:

5 Vergleichsbeispiel:

Monomer Lösung

Acrylsäure (200 ppm MEHQ) 24.1%

Wasser 55.7%

50% NaOH 20.1%

10 PEGDA 400 (Sartomer 344)

0.62 Gew% bezogen auf Acrylsäure

0.036 Gew% bezogen auf Acrylsäure

Darocur 0,072 Gew% bezogen auf Gesamt Monomer Lösung

Natrium Persulphat

Das erhaltene Basispolymer wird zerkleinert, getrocknet und gemäß WO 99/42494 mit 2-

15 Oxazolidon oberflächennachvernetzt.

Beispiel:

Wie Vergleichsbeispiel, nur dass die Monomer Lösung aus zu 75% neutralisierte Acrylsäure Lö-

sung besteht, die 50 ppm MEHQ enthält (hergestellt aus 0 ppm MEHQ 100% neutralisierter

20 Acrylsäure nach erfindungsgemäßen Verfahren und 200 ppm MEHQ Acrylsäure) und außerdem 0 Gew% Natrium Persulfat verwendet werden.

Méßmethoden

Die Bestimmung der 16h-Extrahierbaren wurde gemäß ISO/DIS 17190-10 durchgeführt. Die

Farbzahlen wurden gemäß DIN 5033 ermittelt (siehe auch R.S. Hunter, The measurement of

Apearamee, Wiley NY 1975). Verwendet wurde ein Hunterlab LS 5100 Colorimeter.

Ergebnis:

Superabsorber gemäß	Extrahierbare (16h)	Farbzahl b (DIN 5033)
Vergleichsbeispiel	13%	12
Beispiel	5%	8

Verfahren zur Reduktion des MEHQ Gehalts in Acrylsäure

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft die Reduktion des Gehaltes von MEHQ (Methoxyhydrochinon) von Acrylsäure oder deren Salze mittels kontinuierlicher Adsorption an Aktivkohle. Insbesondere wird MEHQ aus teil- oder vollneutralisierter Acrylsäure entfernt.